Dr. Eugeniusz Banasiński.

Über die Absorption des Lichtes in den Lösungen des Benzols und einiger seiner Derivate bei niedriger Temperatur

Über die Absorption des Lichtes in den Lösungen des Benzols und einiger seiner :: Derivate bei niedriger Temperatur ::

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Eugeniusz Banasiński.

ACAD.
LUBLIN BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

1913

Drogiemu Ojcu

pracę tę poświęcam.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545312_0064

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. J. v. Kowalski im physikalischen Institut der Universität zu Freiburg i. d. Schweiz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. v. Kowalski meine Dankbarkeit für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge bei der Ausführung vorliegender Arbeit auszudrücken.

HISTORISCHER TEIL.

Der Einfluß von Temperaturänderungen auf die Absorption des Lichtes in Flüssigkeiten ist seit sehr langer Zeit der Gegenstand von Untersuchungen einer großen Anzahl von Physikern gewesen.

Schon im Jahre 1852 hat Schönbein[1] bemerkt, daß einige Eisensalze bei steigender Temperatur dunkler, bei sinkender heller werden. Dann hat Gladstone[2] die Spektra vieler Salze photographiert; er nahm an, die beobachtete Farbenänderung bei einigen Salzen sei nur der Temperatur zuzuschreiben, bei manchen Salzen dagegen trete eine chemische Änderung ein. Schiff[3] hat bei seinen Untersuchungen gefunden, daß im allgemeinen mit steigender Temperatur die Salze stärker gefärbt werden; es gäbe einige Ausnahmen, die aber durch chemische Änderungen zu erklären wären. Dann untersuchte Feußner[4] photometrisch einige Salze. Er hat festgestellt, daß das Absorptionsvermögen mit der Temperaturerhöhung wächst, und zwar am meisten bei den Chlorverbindungen. Er meint diese Änderungen wären nicht chemischer Natur, weil sie sonst bei einer

[1] C. F. Schönbein, Chem. phys. Mitteil. J. f. prakt. Chem. **55**, S. 129—163 (1852).

[2] J. H. Gladstone, Phil. Mag. [4] **14**, S. 425—426 (1857).

[3] H. Schiff, Liebigs Ann. **110**, S. 203—208 (1859).

[4] W. Feussner, Berl. Ber. 1865, S. 144—147.

Temperaturveränderung sprungweise auftreten müßten; er habe eine ganz continuierliche Änderung beobachtet.

Houston[1] untersuchte Lösungen in Wasser. Er hat herausgefunden, daß manche Flüssigkeiten bei sinkender Temperatur farbloser werden.

Tichborne[2] schreibt einen Farbenwechsel von Lösungen dem Einfluß der Temperatur allein zu, aber dieser Farbenwechsel beruhe sicher auf einer chemischen Wirkung.

Hartley[3] behauptet, daß die Farbenänderungen von Cobaltsalzen unter dem Temperatureinfluß ausschließlich einer chemischen Wirkung zuzuschreiben seien.

Morton und Bolton[4] fanden in ihren Untersuchungen über die Fluoreszenz- und Absorptionsspektra von Uransalzen, daß mit steigender Temperatur die Banden im allgemeinen nach der Seite der größeren Wellen hin rücken und gleichzeitig die Absorption wachse. Eine Ausnahme davon bilden die Nitrate und Acetate, sowie das Uranylsulfat; die Banden aller dieser bleiben unverändert.

Hiebendaal[5] sagt, daß für zahlreiche Stoffe die Banden mit steigender Temperatur an ihrer Stelle bleiben, allerdings schwächer würden; die Endabsorption dagegen wäre stärker.

[1] E. J. Houston, J. Franklin. Instit. **62,** S. 115—127 (1871), auch Chem. News. **24,** S. 177—180, 188—189 (1871).

[2] Ch. R. S. Tichborne, Chem. News. **25,** S. 133—135 (1872).

[3] W. N. Hartley, Dublin. Trans. **7,** S. 253—312 (1900).

[4] H. Morton and Carrington Bolton, Chem. News. **28,** S. 47—50, 113—116, 164—167, 233—234, 244—246, 257—259, 268—270 (1873).

[5] J. M. Hiebendaal, Acad. Proefschr. Utrecht, 1873.

Hartley[1] kommt durch seine Untersuchungen bei Salzen von *Ni, Co, Cr* usw. zu dem Schlusse, daß der Temperatureinfluß auf wäßrige Lösungen von Salzen, die nicht Hydrate bilden, darin bestehe, daß die Absorption zunehme, und zwar namentlich am violetten Ende; die Verschiebungen der Banden seien aber gering.

Einen Farbenwechsel der Cobaltsalze bei Temperaturänderung erwähnt auch Rüssel.[2]

Carnelley und Alexander[3] stellen bei ihren Untersuchungen über die metallischen Derivate von ortho- und para-Nitrophenol fest, daß mit steigender Temperatur die Farbe nach Rot hinrückt.

Bremer[4] hat für viele Farbstoffe den Temperatureinfluß auf die Wellenlänge der Maxima der Absorptionsstreifen gemessen. Bei diesen, wie auch bei Kalihypermanganat, und einigen Uransalzen findet mit wachsender Temperatur eine Verschiebung der Streifen nach Rot hin statt. Eine Ausnahme davon bilden die Thioninderivate. In allen Lösungsmitteln verschieben sich ihre Streifen nach violett, sehr oft sogar ganz bedeutend.

Vernon[5] untersuchte Lösungen von Salzen von *Cu, Ni, Co, Cr, U, Fe*. Er kommt zu dem Ergebnis, daß fast bei allen diesen Lösungen zwischen 30° und 60° die Intensität der Farbe mit der Temperatur zunimmt.

[1] W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. **22,** S. 241—243 (1874) u. ibid. **23,** S. 372—373 (1875). Chem. News. **65,** S. 15—16 (1892).

[2] W. J. Rüssel, Proc. Roy. Soc. **32,** S. 258—272 (1881).

[3] Th. Carnelley and J. Alexander, Chem. News. **57,** S. 217—218 (1888).

[4] H. Bremer, Zeitschr. für anorg. Chemie, **1,** S. 104—125, (1892); Inaugural-Dissertation, Erlangen, 1890.

[5] H. M. Vernon, Chem. News. **66,** S. 104-105, 114-115, 141-144, 152-154 (1892).

Schumann[1] untersuchte geschmolzenes Bromsilber, bei welchem die Absorption bei $\lambda = 470$ beginnt, und hat gefunden, daß sie mit steigender Temperatur bis Gelb rückt und dann bei *D* ein scharfes Absorptionsband erscheine. Erhitzt man es nun noch weiter, so verbreitere es sich und dies namentlich nach Rot zu.

Nach Rizzo[2] verschieben sich bei der Erhitzung von Brewsterschen Salz dessen Banden nach Rot hin.

Sabatiers[3] Versuche zeigen, daß die Farbenänderung des Bromürs von Kupferoxydul unter der Temperaturerhöhung von Blau nach Grün erfolgt.

Nichols und Spenzer[4] untersuchten photometrisch die Menge des durch verschiedene Flüssigkeiten durchgelassenen Lichtes bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen. Das Resultat ihrer Beobachtungen ist, daß sich alle von ihnen untersuchten Lösungen in vier Klassen teilen lassen:

1. solche, bei denen im ganzen Spektrum eine Änderung eintritt, die mit der Erwärmung wieder verschwindet; 2. solche, bei denen nur in einzelnen Teilen des Spektrums, jedoch wieder verschwindende Änderungen auftreten; 3. solche, bei denen die Temperatur die Absorption gar nicht verändert; 4. solche, bei denen dauernde Veränderungen eintreten.

Liveing[5], welcher sich mit Salzen von *Di-* und *Er-*

[1] V. Schumann, Eders Jahrb. für Photogr. **7**, S. 160—165 (1893).

[2] G. B. Rizzo, Nuovo Cim. [3], **35**, S. 132—136 (1894).

[3] P. Sabatier, C. R. **118**, S. 980—983, 1042—1045, 1144 bis 1146, 1260—1263 (1894).

[4] E. L. Nichols and Mary C. Spenzer, Phys. Rev. **2**, S. 344—360 (1895).

[5] G. D. Liveing, Cambr. Phil. Trans. **18**, S. 298—315 (1900).

beschäftigte, konstatierte, daß bei allen Salzlösungen der Einfluß ein doppelter ist: die Absorptionsbänder werden breiter, aber schwächer; ferner ist bei Nitraten eine kontinuierliche Absorption im Ultraviolett vorhanden, und diese nimmt mit steigender Temperatur am stärksten zu, und erstreckt sich weiter nach Rot hin; eine Verschiebung der Absorptionsbänder scheint nicht einzutreten.

Über die Einwirkung einer Temperaturänderung auf die Lage der Absorptionsstreifen im Ultrarot und Ultraviolett gelangte Erele [1], der zwar für die verschiedenen Aggregatzustände der absorbierenden Körper verschiedene Resultate erhielt, im Jahre 1908 zu folgenden Schlüssen: Die Absorptionsmaxima von Flüssigkeiten und dampfförmigen Körpern im Ultraviolett und Ultrarot rücken bei Temperatursteigerung ihre Mitte nach kleineren Wellenlängen; feste Körper zeigen das entgegengesetzte Verhalten. Beim Übergang vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand verschieben die Absorptionsmaxima im Ultraviolett und Ultrarot die Mitte nach kleineren Wellenlängen.

F. Retschinsky [2] hat bei 30 anorganischen Salzen in geschmolzenem Zustand das Verhalten der Absorptionsstreifen bei einer Temperaturerhöhung beobachtet. Die Endabsorption der geschmolzenen Salze bei 100° Temperaturerhöhung verschob sich nur ca. 10 bis 20.10^5 $^1/_{mm}$ nach den größeren Wellenlängen.

Die Endabsorption einiger Salze in festem Zustande verschiebt sich in demselben Sinne um einen Betrag derselben Größenordnung, wie in geschmolzenem Zu-

[1] H. Erele, S.-A. Archiv für Optik, **1**, 369—388 (1908).

[2] T. Retschinsky, Annal. d. Phys. [4], **27**, S. 100—112 (1908).

stand. Beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand rückt die Endabsorption sprungweise um ca. 80.10^5 $^1/_{mm}$ nach den längeren Wellen hin.

Strony [1] findet in seinen Untersuchungen über die Absorptionsspektra von Chrom-, Kobalt-, Uran-, Nickel- und Kupfersalz, daß die Temperatur von einem Ansteigen der Absorption begleitet ist.

Die Streifen verbreitern sich in der Regel; einige Uranstreifen scheinen sich nach der Seite der kürzeren Wellen zu verschieben, ohne dabei ihre Intensität wesentlich zu ändern; viele Verbreiterungen sind unsymmetrisch und nach der roten Seite hin gewöhnlich stärker.

In einer früheren Arbeit [2] behauptet derselbe Verfasser, daß eine Temperaturerhöhung die Wellenlängen der Streifen reiner Neodymsalze sehr wenig ändere, aber daß sich viele von ihnen bei Anwesenheit von Calciumchlorid nach Rot verschieben.

Jones und Strony [3] untersuchten den Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Absorptionsspektra von Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Chrom-, Uran-, Praseodym- und Erbiumsalzlösungen und kamen zum Schluß, daß im allgemeinen eine Temperaturerhöhung bei wäßerigen Lösungen eine Zunahme der allgemeinen Absorption und eine Verbreiterung und Verstärkung der Banden verursache, bei einzelnen Lösungen außerdem eine Verschiebung nach der Seite der längeren Wellen eintritt.

Grebe's [4] Versuche ergaben, daß die Werte der

[1] W. W. Strony, Phys. Rew. **28,** S. 472—473 (1909).

[2] W. W. Strony, Phys. Rew. **29,** S. 555—556 (1909).

[3] Harry C. Jones and W. W. Strony, Amer. Chem. Journ. **43,** S. 97—135 (1910).

[4] L. Grebe, Zeitschr. für wissensch. Phot. **9,** S. 130—140 (1911).

Flüssigkeitsbanden von Benzol bei verschiedener Temperatur nur wenig von einander verschieden sind, und daß sich die Absorptionsstreifen mit steigender Temperatur nach kürzeren Wellen verschieben.

Aus allen bisher ausgeführten Untersuchungen geht hervor, daß sich mit steigender Temperatur die Absorptionsstreifen oder die continuierliche Absorption im allgemeinen nach längeren Wellen zu verschieben scheinen, und sich gleichzeitig verbreitern.

Indessen widersprechen dem einige Beobachtungen. Viele Versuchsergebnisse erscheinen unsicher und bisher ist noch keinerlei genaue Messung über die Größe der Verschiebung der Banden von Flüssigkeiten mitgeteilt worden; es ist bis heute noch nicht gelungen, allgemeine gültige Gesetze über den Einfluß der Temperatursteigerung auf die Absorption aufzustellen. Denn, da sich die absorbierten Spektralgebiete verschieben, und zwar in den meisten Fällen, bei der Erwärmung nach Rot hin; sollte man annehmen, daß eine Abkühlung die entgegengesetzte Wirkung hervorbringe.

Der erste, welcher die Änderungen der Absorptionsstreifen bei tiefer Temperatur untersuchte und zu mehr bestimmten, sicheren Schlüssen kam, war J. Becquerel. Aber er beschäftigte sich nur mit den festen Körpern, nicht aber mit flüssigen.

Im Jahre 1910 erschien nun eine Arbeit von Molby und Gibbs [1], welche die Absorption des Zitronenöls bei niedrigen Temperaturen, nämlich bei -4^{0}, -30^{0}, -90^{0} -125^{0} ermittelten. Ihre Versuche zeigten, daß die Absorption des Zitronenöls mit sinkender Temperatur stark ansteigt, daß diese Vergrößerung der Absorption

[1] F. A. Molby and R. C. Gibbs, Phys. Rev. **30,** S. 92—95 (1910).

stand. Beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand rückt die Endabsorption sprungweise um ca. 80.10^5 $^1/_{mm}$ nach den längeren Wellen hin.

Strony [1] findet in seinen Untersuchungen über die Absorptionsspektra von Chrom-, Kobalt-, Uran-, Nickel- und Kupfersalz, daß die Temperatur von einem Ansteigen der Absorption begleitet ist.

Die Streifen verbreitern sich in der Regel; einige Uranstreifen scheinen sich nach der Seite der kürzeren Wellen zu verschieben, ohne dabei ihre Intensität wesentlich zu ändern; viele Verbreiterungen sind unsymmetrisch und nach der roten Seite hin gewöhnlich stärker.

In einer früheren Arbeit [2] behauptet derselbe Verfasser, daß eine Temperaturerhöhung die Wellenlängen der Streifen reiner Neodymsalze sehr wenig ändere, aber daß sich viele von ihnen bei Anwesenheit von Calciumchlorid nach Rot verschieben.

Jones und Strony [3] untersuchten den Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Absorptionsspektra von Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Chrom-, Uran-, Praseodym- und Erbiumsalzlösungen und kamen zum Schluß, daß im allgemeinen eine Temperaturerhöhung bei wäßerigen Lösungen eine Zunahme der allgemeinen Absorption und eine Verbreiterung und Verstärkung der Banden verursache, bei einzelnen Lösungen außerdem eine Verschiebung nach der Seite der längeren Wellen eintritt.

Grebe's [4] Versuche ergaben, daß die Werte der

[1] W. W. Strony, Phys. Rew. **28,** S. 472—473 (1909).

[2] W. W. Strony, Phys. Rew. **29,** S. 555—556 (1909).

[3] Harry C. Jones and W. W. Strony, Amer. Chem. Journ. **43,** S. 97—135 (1910).

[4] L. Grebe, Zeitschr. für wissensch. Phot. **9,** S. 130—140 (1911).

Flüssigkeitsbanden von Benzol bei verschiedener Temperatur nur wenig von einander verschieden sind, und daß sich die Absorptionsstreifen mit steigender Temperatur nach kürzeren Wellen verschieben.

Aus allen bisher ausgeführten Untersuchungen geht hervor, daß sich mit steigender Temperatur die Absorptionsstreifen oder die continuierliche Absorption im allgemeinen nach längeren Wellen zu verschieben scheinen, und sich gleichzeitig verbreitern.

Indessen widersprechen dem einige Beobachtungen. Viele Versuchsergebnisse erscheinen unsicher und bisher ist noch keinerlei genaue Messung über die Größe der Verschiebung der Banden von Flüssigkeiten mitgeteilt worden; es ist bis heute noch nicht gelungen, allgemeine gültige Gesetze über den Einfluß der Temperatursteigerung auf die Absorption aufzustellen. Denn, da sich die absorbierten Spektralgebiete verschieben, und zwar in den meisten Fällen, bei der Erwärmung nach Rot hin; sollte man annehmen, daß eine Abkühlung die entgegengesetzte Wirkung hervorbringe.

Der erste, welcher die Änderungen der Absorptionsstreifen bei tiefer Temperatur untersuchte und zu mehr bestimmten, sicheren Schlüssen kam, war J. Becquerel. Aber er beschäftigte sich nur mit den festen Körpern, nicht aber mit flüssigen.

Im Jahre 1910 erschien nun eine Arbeit von Molby und Gibbs[1], welche die Absorption des Zitronenöls bei niedrigen Temperaturen, nämlich bei -4^{0}, -30^{0}, -90^{0} -125^{0} ermittelten. Ihre Versuche zeigten, daß die Absorption des Zitronenöls mit sinkender Temperatur stark ansteigt, daß diese Vergrößerung der Absorption

[1] F. A. Molby and R. C. Gibbs, Phys. Rev. **30,** S. 92—95 (1910).

bei niedriger Temperatur größer ist, als bei höherer, und daß sich das Absorptionsband nach der Seite der längeren Wellen hin beträchtlich verbreitert, wenn man die Temperatur auf -125^0 erniedrigt.

Becquerel[1] untersuchte die Absorptionsspektra von Kristallen-Salze seltener Erden unter der Einwirkung von Temperaturerniedrigung, und seine Untersuchungen zeitigten folgende Ergebnisse: Die Absorptionsstreifen der Krystalle verschieben sich unter dem Einfluß einer Abkühlung in den meisten Fällen nach der Seite der kürzeren Wellenlängen hin, indessen verschieben sich viele Banden in entgegengesetzter Richtung. Die Verschiebungen sind im allgemeinen gering. Die Breite der sämtlichen Banden nimmt ab. Die Banden erhalten bei tiefen Temperaturen eine merkwürdige Klarheit und Feinheit, und im allgemeinen auch eine viel größere Intensität, als bei Zimmertemperatur. Banden, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen kaum wahrzunehmen sind, werden deutlich sichtbar, und neue Banden erscheinen. Endlich lösen sich eine große Anzahl von Banden in mehr oder weniger zahlreiche Komponenten auf. Die meisten unter den Banden nehmen an Intensität zu, andere aber, ganz im Gegensatz hierzu, werden schwächer.

Bois und Elias[2] haben zahlreiche stark magnetische Stoffe, insbesondere Salze, amorphe Schmelzen und natürliche Mineralien seltener Erde untersucht. Diese Forscher haben gefunden, daß der Einfluß der

[1] J. Becquerel, Phys. Zeitschr. **8,** S. 929—942 (1907): Comptes rend. **144,** S. 420, 1032, 1336 (1907); **145,** S. 413, 795 (1907).

[2] H. du Bois und G. J. Elias, Ann. der Phys. **27,** S. 240—242 (1908).

Temperaturerniedrigung sowohl qualitativ wie quantitativ für verschiedene Substanzen, ja für verschiedene Absorptionsgebiete bzw. Bänder derselben Substanzen ganz wesentlich verschieden ist. Der Einfluß der Temperatur auf das Aussehen der Absorptionsstreifen ist nicht so unbedeutend, wie ihn J. Becquerel geschildert hat. Wenn auch die Mehrzahl der Streifen bei starker Abkühlung schmäler und intensiver wurde, so trat doch bei etlichen das Gegenteil ein, — außerdem verschwanden Streifen, andere traten neu auf, einige rückten — zumeist nach Violett — seitwärts. Im allgemeinen trat der Einfluß der Temperaturerniedrigung bei Krystallen deutlicher hervor, mehr in Vordergrund, als bei amorphen Substanzen, obwohl es auch hierbei Ausnahmen gibt.

Die beobachtete große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen unter dem Einfluß der Abkühlung kann man in folgende Haupttypen ordnen:

Verschärfung — Verwässerung; Verstärkung — Schwächerwerden; Entstehung — Auflösung; Verschmälerung — Verbreiterung; Verschiebung (nach Violett oder nach Rot).

Die Untersuchungen von J. Becquerel und Kammerlingh Onnes[1], welche auf die Änderungen von Absorptionsstreifen von verschiedenen Mineralien, Krystallen und Salzen unter dem Einfluß der niedrigen Temperatur und sogar der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs vollzogen wurden, beweisen, daß für alle diese Körper die beträchtlichen Änderungen allgemein zu sein scheinen. Sie haben bewiesen, daß bei der Abkühlung bis zur Temperatur der flüssigen Luft alle

[1] J. Becquerel et H. Kammerlingh Onnes, Le Radium, **5**, Nr. 8, S. 227—240 (1908).

Banden feiner werden ; daß sich eine große Anzahl von Banden in einige Komponenten auflöst ; daß einige von diesen Komponenten, wie beim Xenotim richtige Absorptionslinien und inbezug auf Feinheit fast den Linien der Metalldämpfe vergleichbar sind. Die Banden, welche bei der Zimmertemperatur kaum wahrzunehemen sind, erhalten eine viel größere Intensität, desgleichen erscheinen neue Banden. Bei der Abkühlung bis 85° abs. treten solche Banden, welche undeutlicher werden, sehr selten hervor. Wenn wir zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (14° abs.) übergehen werden, werden wir finden, daß einige Banden noch weiter an Intensität zunehmen, aber es gibt auch solche, welche im Gegensatz an Intensität verlieren oder ganz verschwinden. Diese Erscheinung wurde beim Tiponibe und Xenotime beobachtet. Man kann annehmen, daß das Absorptionsspektrum beim Übergang von 85° abs. bis 20° und 14° abs. sich mehr und mehr vereinfacht.

Ein früher von J. Becquerel experimentell aufgestelltes einfaches Gesetz, wonach die Breite der Banden der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional ist, beherrscht alle Breitenveränderungen der Banden der Krystalle für den Fall, daß die Krystalle mindestens zur Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt sind, obwohl Elias und Bois diesem Gesetze eine allgemeinere Gültigkeit absprechen.

Wenn die Temperatur bis 20° bzw. 14° abs. erniedrigt wird, hören die meisten Banden, wie Becquerel und Kammerlingh gefunden haben, diesem Gesetze zu gehorchen auf und fangen an, sich, sobald sie 85° abs. überschritten haben, zu verbreiten. Einige von ihnen gehen bezgl. ihrer Breite bis zu einem gewissen Minimum herunter, um sich dann wieder zu verbreitern. Es gibt auch solche Banden, welche in ihrer Breite bis

14° abs. abnehmen und also dem Gesetz der Breitenänderungen folgen.

Was das Absorptionsmaximum jeder Bande anbetrifft, so äußert sich diese in dreierlei verschiedener Weise. 1. Es gibt solche Banden, für welche ein Absorptionsmaximum zwischen 85° und 14° abs. liegt ; in diesem Falle wächst die Absorption von 293° bis 85° und noch weiter, aber es ist bei 14° abs. kleiner, als bei 85° abs. 2. Solche, für welche ein Absorptionsmaximum zwischen 293° und 85° liegt ; in diesem Falle ist es bei 85° kleiner als bei 293° abs. 3. Solche, für welche ein Absorptionsmaximum unterhalb der Temperatur des starren Wasserstoffs (14°) liegt, da die Absorption von 293° bis 14° abs. immer wächst.

Diese Forscher nehmen an, daß für jede Bande ein ihr eigenes Absorptionsmaximum existiert.

Die Änderungen der Absorptionsbanden, die J. Becquerell bei seinen Untersuchungen von Krystallen bei niedriger Temperatur bemerkt hat, scheinen bei den von mir untersuchten Flüssigkeiten ähnlich zu sein.

Vorliegende Arbeit hat den Zweck, die durch die Temperaturerniedrigung hervorgebrachten Änderungen an den Absorptionsbanden einiger organischen Substanzen zu untersuchen und zu prüfen, ob nicht bei der starken Intensität meiner Lichtquelle und der ziemlich bedeutenden Dispersion meiner Quarzspektrographen, außer den bisher gefundenen Absorptionsbanden, noch andere zum Vorschein kämen.

Ich untersuchte Benzol, Paraxylol, Metaxylol Orthoxylol und Toluol in Äthylalkohollösung.

Der Entlader, das Absorptionsgefäß und die optischen Quarzkondensatoren wurden auf einer optischen Bank justiert und zentriert, so daß der Strahlengang durch die zu untersuchende Substanz stets parallel war. Ein kleines, vor dem Spektrographenspalt montiertes Quarz-Reflexionsprisma gestattet leicht, ein für die Ausmessung bestimmtes Vergleichsspektrum aufzunehmen. Als Vergleichslichtquelle wurde ein Funken zwischen Eder-Dhéré'schen Elektroden benutzt (Eder'sche Legierung mit Eisendocht).

Infolge der Verdampfung der flüssigen Luft variierte während der Aufnahme die Temperatur ein wenig. Dieselbe wurde daher mit einem in die Lösung dicht an die Durchleuchtungsstelle eingetauchten Thermoelement beobachtet. Die Temperaturvariationen betrugen bei der Temperatur der flüssigen Luft zirka 4° ; bei —90° variierten dieselben zwischen —80° bis —100°. Vorversuche zeigten, daß die Temperaturänderung in diesen Grenzen nur einen ganz unmerklichen Einfluß auf den Charakter der Absorptionsspektra hat, und so gebe ich im folgenden die mittlere Temperatur an, bei welcher die Aufnahme gemacht wurde.

Die Aufnahmen wurden auf äußerst empfindliche, von der Firma « The Wratten. Croydon, England » bezogene Platten gemacht. Als Entwickler wendeten wir Agfa-Rodinalentwickler an ; fixiert und gewaschen wurde wie gewöhnlich. Die getrockneten Platten wurden signiert.

Die Ausmessung der Wellenlängen geschah mit Hilfe einer Wellenlängenkurve, welche für die Linien der Eder-Dhéré'schen Elektroden in großem Maßstabe gezeichnet wurde. Die durch Nadelstriche angedeuteten Banden wurden sodann mit einem Mikrometer-Mikroskop zugleich mit den benachbarten Linien des

Vergleichsspektrums gemessen und ihre Begrenzung durch Interpolation auf der Kurve bestimmt. Man konnte auf diese Weise eine Genauigkeit von zirka 0.2 $\mu\mu$ bis 0.1 $\mu\mu$ erreichen. Wo infolge der Verschwommenheit der Banden diese Genauigkeit nicht erreicht wurde, gebe ich die entsprechenden Zahlen in Klammern an.

Benzol.

Die Absorption von Benzol im Ultraviolett wurde von verschiedenen Forschern studiert, und zwar sowohl in dampfförmigen Zustand wie auch in Lösung. Die Literatur über diesen Gegenstand bis zum Jahre 1905 findet man in Bd. III des « Handbuchs der Spektroskopie » von Kayser zusammengestellt ; seitdem untersuchten das ultraviolette Spektrum des Benzols noch Grebe [1], W. Friedrich [2], W. N. Hartley [3], sowie Baly und Collie [4]. Unterhalb der Zimmertemperatur wurde Benzol nicht untersucht.

Zu unseren Versuchen verwendete ich ein auf besondere Bestellung von der Firma Kahlbaum in Berlin aus Benzoësäure für uns sorgfältig dargestelltes Benzol.

Das Ausmessen der Spektren ergab Resultate, welche ich in Tabelle I zusammenstelle.

Die Wellenlängen sind in Millimikronen, die Werte von $1/\lambda$ in reziproken Millimetern ($1/\lambda$ mm) angegeben.

In der Tabelle ist eine Intensitätsschätzung der

[1] Zeitschr. für wissensch. Phot., Bd. **3,** S. 376 (1905) und Bd. **9,** S. 130 (1910).

[2] Inaug.-Dissertation, Bonn, 1905.

[3] Phil. Trans., 208, XIII, S. 475 (1908).

[4] Chem. Soc. Trans., Bd. **87,** S. 1332 (1905).

Banden angemerkt, und zwar bedeutet *s.* — schwach ; *ss.* — sehr schwach ; *u.* — undeutlich ; *v.* verschwommen ; *s. v.* — schwach und verschwommen ; *f.* — scharf einseitig begrenzt ; *f. f.* — von beiden Seiten scharf begrenzt. Ein Strich in der Tabelle besagt, daß für diese Temperatur die Messung der Bande erfolgte ; eine Null, daß die Bande dort fehlt. Allerdings hält es oft schwer, bei jeder Bande das Richtige zu treffen, da manchmal die Absorptionsgebiete der einzelnen Banden ganz benachbart sind. In der Tabelle sind auch die früheren Messungen von Grebe und Hartley für Zimmertemperatur angegeben. Es sind im ganzen 15 Banden auf den Spektrogrammen beobachtet worden. Zwei davon (die 12. und die 14.) sind so schwach und verschwommen, daß von einer genauen Ausmessung abgesehen werden mußte ; es sind nur ungefähre Zahlen für die Wellenlängen angegeben ; auch für andere Messungen, bei welchen entweder infolge verschwommenen Randes, oder wegen der schwächeren photographischen Aufzeichnung die Messung nur weniger genau erschien, wurde in der Tabelle die entsprechende Zahl eingeklammert.

Nach ihrem Aussehen und Verhalten kann man die 15 Banden in drei Gruppen einteilen. Zu der ersten Gruppe, welche wir als Hauptgruppe bezeichnen wollen, habe ich sechs Banden gerechnet, welche sowohl bei Zimmertemperatur, wie auch bei sehr niedrigen Temperaturen deutlich auftreten. Eine zweite Gruppe besteht aus nur zwei Banden, welche ihrer Lage und dem Aussehen nach, sich den Hauptbanden nähern, von welchen aber die eine Bande nur bei Zimmertemperatur, die andere nur in niedriger Temperatur deutlich auftritt. Eine besondere Gruppe bilden sieben Banden, welche deutlich erst bei der Temperatur der flüssigen

Luft auftreten, obgleich sie auch schon bei höheren Temperaturen angedeutet erscheinen.

I. Die Banden der Hauptgruppe entsprechen den sechs Banden, welche Hartley als charakteristisch für das Spektrum der Benzollösung ansieht. Die Zahlen, welche ich bei Zimmertemperatur für die Wellenlängen der Köpfe dieser Banden erhalten habe, stimmen sehr gut mit den Resultaten der Messungen Grebe's überein. Alle diese Banden haben bei Zimmertemperatur einen scharfen Rand nach Ultraviolett zu und sind nach Rot zu abschattiert. Durch Erniedrigung der Temperatur werden die Begrenzungen an beiden Seiten der Banden schärfer und bei —192° erscheinen beide Ränder ganz scharf; dabei wird der Bandenkopf ein wenig gegen Ultraviolett verschoben. Diese Verschiebung ist zwar sehr klein (0.1 bis 0.2 $\mu\mu$), sie ist aber auf den Spektrogrammen noch gerade sichtbar. Sie ist größer bei den langwelligen Banden als bei den kurzwelligen.

Für die Banden der Hauptgruppe findet man eine einfache Gesetzmäßigkeit: ihre Schwingungszahlen bilden eine arithmetische Reihe, deren Glieder um die konstante Zahl von 91 rez.-mm differieren.

Im Folgenden sind sie nach der Formel

$$1/\lambda = 3852 + 91\ n$$

(wo n eine ganze Zahl ist) berechneten Bandenköpfe und die bei der Temperatur —192° beobachteten zusammengestellt.

beobachtet	berechnet	Differenz
3852	— —	— —
3945	3943	+ 2
4037	4034	+ 3
4127	4125	+ 2
4216	4216	0
4307	4307	0

Vergleicht man die Lagen der Hauptbandenköpfe des Spektrums des Benzoldampfes nach den Messungen von Grebe mit der Lage unserer Hauptbandenköpfe, so findet man, daß die beiden Spektra in einfacher Beziehung zu einander stehen. Die Köpfe der Hauptbanden in der Lösung bei —192° sind gegen die im Dampf um eine konstante Schwingungszahl gegen Rot verschoben.

Dampfspektrum nach Grebe	Spektrum der Lösung bei —192°	Differenz
3866.5	3852	13.5
3959	3945	14
4051	4037	14
4141	4127	14
(4233)	4216	17

Im Mittel ergibt sich eine Verschiebung von 14 rez.-mm. Da die Messungen von Grebe nicht weit genug ins Ultraviolett reichen, so konnte kein Vergleich für die sechste Hauptbande durchgeführt werden. Man berechnet für die der 6. Hauptbande korrespondierende Dampfbande die Wellenlänge 231.5. In der Tat findet man bei Friedrichs eine Bande bei 231.9 und bei Hartley für die Temperatur 53° eine Bande bei 231.5

Auf den Spektrogrammen erscheint die Breite der Banden am größten bei Zimmertemperatur. Durch Erniedrigung der Temperatur tritt zunächst eine Verengung ein, es erscheinen aber die Banden bei —192° breiter, als bei —90°. Diese Erscheinung, welche deutlich auf den Spektrogrammen zu sehen ist, ergibt bei der Messung nur sehr kleine Differenzen, welche teilweise in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen.

Breite bei der Temperatur: −90°	192°	Differenz in 1/mm
26	31	5
33	34	1
32	33	1
25	29	4
20	25	5
17	21	4

Man könnte also behaupten, daß es bei gewissen Banden eine Temperatur geben muß, bei welcher die Banden ein Minimum der Breite besitzen. Ein solches Verhalten wäre nicht unwahrscheinlich; Herr Becquerel hat in ähnlicher Weise bei sehr tiefer Temperatur unterhalb des Siedepunktes des flüssigen Wasserstoffs einen Durchgang der Bandenbreite des Absorptionsspektrums der Uranverbindungen durch ein Minimum beobachtet. Indessen wäre, glauben wir, ein solcher Schluß doch noch zu gewagt. Die Bandenbreite, so wie sie direkt auf einem Spektrogramm erscheint, ist etwas nicht genau physikalisch Definiertes. Sie hängt sowohl von der Expositionsdauer, wie von der allgemeinen Absorption, die ja immer die Bandenabsorption begleitet, wie auch von der Lichtquelle und der Empfindlichkeit der Platte ab. Zwar habe ich die Expositionszeiten stets durch Vorversuche so bestimmt, daß die entsprechenden Schwärzungen an nicht absorbierenden Stellen des Spektrums möglichst gleich ausfallen, aber trotzdem glaube ich, die Entscheidung der Frage nach den quantitativen Beziehungen zwischen der Breite bei verschiedenen Temperaturen einer noch auszuführenden photometrischen Untersuchung überlassen zu müssen. Mit einiger Sicherheit kann man nur sagen, daß diese Breitenänderung eine verhältnismäßig

kleine ist und dem einfachen, von Becquerel in seinen ersten Arbeiten vermuteten quadratischen Gesetz nicht folgt. Es fällt dabei auch auf die sehr geringe Verschiebung der Banden durch Erniedrigung der Temperatur, besonders wenn man bedenkt, daß die durch Erniedrigung der Temperatur hervorgebrachte Änderung der Dielektrizitätskonstante des Äthylalkohols sehr beträchtlich ist. Dieselbe beträgt nach den Versuchen von R. Abegg und Seitz [1] mehr als das Doppelte.

Die beiden Banden der zweiten Gruppe entsprechen den Schwingungszahlen: 3731 $^1/_{mm}$ für die nur bei gewöhnlicher Temperatur erscheinende Bande und 4377 $^1/_{mm}$ für die nur bei tiefer Temperatur gefundene Bande. Es ist noch hier die totale Differenz der Schwingungszahlen beinahe gleich einem Vielfachen von 91. Es ist

$$4377 - 3731 = 646 = 92.2 \times 7$$

was, wenn man berücksichtigt, daß der Vergleich bei verschiedenen Temperaturen eine zu große Differenz ergeben muß, als eine sehr gute Übereinstimmung zu betrachten ist. Allerdings ist die Differenz mit den Hauptbanden nicht dieselbe, es erscheinen, so zu sagen, die beiden Banden gegen Rot aus der normalen Lage verschoben.

Beide Banden besitzen im Dampfspektrum korrespondierende Banden. Der Bande $1/\lambda = 3731$ entspricht die Dampfbande mit der Schwingungszahl $1/\lambda = 3751$, was einer Differenz von 20 rez.-mm entspricht. Der zweiten Bande entspricht die Bande $1/\lambda = 2277$ mit einer Differenz der Schwingungszahlen von 15 rez.-mm. Es kann hier hervorgehoben werden, daß Prof. von

[1] Zeitsch. für phys. Chem. **29**, S. 242, (1899).

Kowalski[1] auf Grund der Messungen im Phosphoreszenzspektrum die Existenz dieser bis jetzt unbekannten Bande schon vor einigen Jahren vorhergesagt hat.

Die dritte Gruppe wird von Banden gebildet, welche bis jetzt unbekannt waren. Sie treten bei gewöhnlicher Temperatur so schwach auf, daß sie leicht übersehen werden können und sind auch bei dieser Temperatur kaum meßbar. Eine von diesen Banden jedoch scheinen Baly und Collie in ihren Aufnahmen gefunfunden zu haben. Diese Forscher geben nämlich eine Bande bei 265.8 an, welche wahrscheinlich der von uns bei -192^0 gemessenen und zwischen den Grenzen 265.2 bis 263.5 liegenden entspricht. Alle diese Banden zeichnen sich dadurch aus, daß es nicht möglich ist, im Dampfspektrum Banden zu finden, welche diesen als entsprechend anzusehen wären. Dies ist auch der Umstand, durch welchen sich Hartley bewogen sah, die von Baly und Collie erwähnte Bande nicht als für Benzollösungen in Alkohol charakteristisch anzusehen. Nun ist die Existenz dieser Banden durch die Untersuchungen bei sehr tiefen Temperaturen ganz außer Zweifel gestellt. Bei -192^0 sind diese Banden deutlich, ziemlich scharf von beiden Seiten begrenzt, wenn auch weniger scharf an der ultravioletten Grenze, wie die Hauptbanden. Eine Untersuchung der Lösungen von Benzol in Pentan zeigt, wie wir weiter sehen werden, daß diese Banden in den Pentanlösungen nicht zu finden sind. Die Banden der dritten Gruppe scheinen ziemlich regelmäßig im ganzen Spektrum verteilt zu zu sein. So ergeben sich für die Mitten der ersten vier Banden, der einzigen dieser Gruppe, welche einiger-

[1] J. v. Kowalski, Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie (A), 1910.

maßen genau ausgemessen werden können, die Differenzen

95 rez.-mm
101 »
102 »

Auch für die anderen drei Banden schwankt diese Differenz nach angenäherter Schätzung zwischen 80 und 100 $^{1}/_{mm}$.

Diese Banden scheinen also für alkoholische Lösungen des Benzols charakteristisch zu sein, und man könnte das Entstehen derselben Gebilden zuschreiben, welche in der Wechselwirkung zwischen Alkohol und Benzol ihren Ursprung haben. Eine solche Wechselwirkung wäre nicht ausgeschlossen, ja sogar ziemlich wahrscheinlich. Man hat hier nur das abnorme Verhalten der Benzol-Alkohollösungen bei Untersuchungen über die Erniedrigung des Schmelzpunktes dieser Gemische, welche auf eine solche Wechselwirkung ebenfalls hinzudeuten scheinen, in Erinnerung zu bringen.

In Anbetracht dieses Verhaltens scheint es interessant zu sein, die Spektra des Benzols auch in einem anderen Lösungsmittel zu untersuchen. Als solches wurde zunächst Pentan gewählt. Dieser Körper wurde von Kahlbaum bezogen und erwies sich als vollständig durchlässig für Ultraviolett. Schon bei der Temperatur von zirka 15° zeigten Pentan-Benzollösungen ein Spektrum, welches viel mehr Banden aufweist, als die entsprechenden Benzol-Alkohollösungen. Die einzelnen Banden sind auch viel schärfer begrenzt, als die Banden der alkoholischen Lösungen. Eine vorläufige Ausmessung des Spektrums zeigt, daß dasselbe sich dem Aussehen nach viel mehr dem Dampfspektrum als

dem der alkoholischen Lösungen nähert. Man findet aber im Pentan-Benzolspektrum keine Banden, welche als den Banden der dritten Gruppe des Alkohol-Benzolspektrums entsprechend bezeichnet werden könnten.

Die Resultate beim Pentan-Benzolspektrum werden in einer späteren ausführlicheren Mitteilung von anderer Seite besprochen werden ; die bisherigen Untersuchungen in dieser Richtung gestatten es aber, schon jetzt hervorzuheben, daß im Pentan ein Lösungsmittel vorliegt, welches viel geeigneter zum Studium der ultravioletten Spektra der Lösungen organischer Körper als Äthylalkohol erscheint.

Toluol.

Dieser Körper wurde in alkoholischen Lösungen in der Konzentration 0.167 % untersucht. Die Resultate sind in Tabelle II zusammengestellt.

Bei der gewöhnlichen Temperatur sind im allgemeinen die Banden weniger scharf als bei Benzol, aber ähnlich nach Rot abschattiert wie bei jenem Körper. Unsere Messungen bei dieser Temperatur stimmen sehr gut mit den früheren Messungen von Hartley und mit den in allerletzter Zeit (schon nach Abschluß dieser Arbeit) veröffentlichten Messungen von Cremer [1]. Wir konnten nur das Vorhandensein der Bande 2564.7, welche von Cremer gefunden wird, nicht mit Sicherheit feststellen. Es kommen an dieser Stelle zwei Umkehrlinien des Aluminium-Wasserfunkens (= 2568, stark verbreitert) vor. Das Vorhandensein dieser Bande ist jedenfalls sehr wahrscheinlich.

[1] Zeitschrift für wissensch. Photophys. und Photograph., Februar-Heft, 1912.

Bei der Temperatur der flüssigen Luft wird das Spektrum viel schärfer und deutlicher. Es kommen auch neue Banden zum Vorschein, so daß im ganzen 15 Banden ausgemessen werden konnten. Ein Blick auf das Spektrum zeigt, daß die Banden ziemlich regelmäßig in demselben verteilt sind. Man kann nach der Stärke und Deutlichkeit der Banden dieselben in zwei Gruppen unterbringen.

1) Hauptgruppe:

λ	Differenz
3737	
	49
3788	
	45
3833	
	46
3877	
	45
3922	
	53
3975	
	44
4019	
	48
4067	
	45
4112	
Mittel =	47

2) Nebengruppe:

	λ	Differenz
	3852	
		(47)
Cremer	(3899)	
		(50)
	3949	
		46
	3995	
		45
	4040	
		50
	4090	
		46
	4136	
Mittel =	47	

Die Banden der Nebengruppe fallen zwischen die Banden der Hauptgruppe, es ist aber ihre Verteilung in bezug auf diese nicht so regelmäßig, wie die Verteilung in jeder Gruppe für sich; auch haben gewisse Banden der Hauptgruppe keine entsprechenden Banden der Nebengruppe.

Cremer stellt eine Beziehung zwischen dem Spektrum der alkoholischen Lösungen auf. Er fand, daß das Flüssigkeitsspektrum gegen das Dampfspektrum um 13–15 AE. nach Rot hin verschoben ist. In derselben Weise können wir auch finden, daß gewisse Dampfspektrumbanden nur wenig von unseren Banden nach

Violett verschoben erscheinen. Man muß aber sofort bemerken, daß die zugezogenen Dampfspektrumbanden nicht immer, und zwar sowohl bei Cremer wie bei uns, den Köpfen von Bandengruppen zugeordnet sind und sogar nicht immer die stärksten Banden in dem betrachteten Gebiete sind. Da anderseits die Banden des Toluoldampfes sehr zahlreich sind, so scheint eine derartige Zuteilung etwas willkürlich zu sein. Eher wäre ich geneigt anzunehmen, daß in alkoholischen Lösungen das Absorptionsspektrum derart modifiziert wird, daß kein quantitativer Zusammenhang zwischen dem Dampf- und dem Lösungsspektrum zu finden ist.

Interessant ist ferner der Umstand, daß die Erniedrigung der Temperatur um zirka 210° nur so wenig das Spektrum der Lösung nach Ultraviolett verschiebt. Diese Verschiebung kann man durchweg auf den Photogrammen sehen, sie ist aber nur bei den ersten drei Banden meßbar, und zwar variiert sie zwischen 3 und 6 $^{1}/_{mm}$.

Orthoxylol (siehe Tabelle V).

Alkoholische Orthoxylollösungen wurden in der Konzentration von 0.14 % und 0.81 % untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur (zirka 15°) ergaben sie 5 sehr verschwommene und schwache Banden. Dieselben entsprechen ihrer Lage nach z. T. den vier Banden, welche von Hartley [1], Pauer [2], Grebe [3] und Dickson [4] gefunden worden sind. Die Bande bei zirka 3782 ist von anderen Forschern nicht beobachtet worden. Auch bei

[1] Hartley, in Kaysers Spektroskopie, Bd. **3**, S. 178.
[2] Pauer, Wied. Ann. **61**, S. 363 (1896).
[3] Grebe, Dissertation, Bonn, 1905.
[4] Dickson, Dissertation, Bonn, 1911.

der Temperatur von —90° sind die beobachteten Banden noch mehr verschwommen. Erst bei —192° erscheinen die Banden deutlicher; es kommen dabei auch neue Banden zum Vorschein. Die Messungen wurden daher bei dieser Temperatur ausgeführt. Im ganzen konnten bei der Konzentration von 0.14 % sieben Banden beobachtet werden, bei der Konzentration von 0.81 % neun, denn die Banden zwischen 263.4 und 253.2 erscheinen verdoppelt. Es konnte kein genauer zahlenmäßiger Zusammenhang zwischen der Lage der einzelnen Banden gefunden werden. Auch sind die bisherigen Beobachtungen des Dampfspektrums zu unvollständig, um einen Vergleich zwischen diesem und dem Lösungsspektrum durchzuführen. Der Einfluß der Temperatur ist ähnlich wie bei den anderen untersuchten Körpern; man beobachtet eine schwache Verschiebung der kurzwelligen Grenze gegen Ultraviolett zu.

Metaxylol (s. Tabelle IV).

Die Absorptionsspektra der Metaxyllösungen in Alkohol wurden von Pauer [1] und von Dickson [2] untersucht. Pauer findet drei Banden bei $1/\lambda$ 3788, 3731, 3663, Dickson dagegen drei Banden bei $1/\lambda$ 3821, 3724, 3676. Wir finden sowohl in alkoholischen Lösungen bei der Temperatur von 15°, wie auch bei den Temperaturen von —90° und —192° zwölf Banden. Die entsprechenden Messungen und Angaben sind in Tabelle IV zusammengestellt. Der Bau des Spektrums ist ein ziemlich regelmäßiger, kann aber nicht durch eine einzige Formel dargestellt werden. Die Banden I, II,

[1] Pauer, a. a. O.
[2] Dickson, a. a. O.

III, IV, V, VI, IX und XII können am besten durch die Formel

$$1/\lambda = 3687 + 48\ n,$$

wo n eine ganze Ordnungszahl bedeutet, dargestellt werden. Die Banden VIII, IX, X, XI, XII bilden für sich eine Reihe mit der beinahe konstanten Differenz von 30 (rez.-mm).

Dem Dampfspektrum gegenüber erscheinen die Banden I, III, IV, V um zirka 17 rez.-mm nach dem roten Ende zu verschoben.

Paraxylol (s. Tabelle III).

Die Absorptionsspektra einer alkoholischen Lösung des Paraxylols wurden von Hartley[1], Pauer[2] und Mies[3] untersucht. Bei der Temperatur von zirka 15° sind die Enden der Banden scharf, besonders der ersten acht Banden ; dagegen sind alle Anfänge nach Rot abschattiert ; eine Ausnahme davon bildet eine Bande bei 259.2, deren beide Kanten deutlich erscheinen. Diese verhält sich unter dem Einfluß einer Temperaturerniedrigung ganz anders als die übrigen Banden. Sie scheint bei −192° breiter zu sein als bei −90° und +15° (s. T. III). Wir finden in alkoholischer Lösung sowohl bei der Temperatur von 15° wie auch bei 90° und 192° vierzehn Banden, aber die letzten sechs sind verschwommen.

Die Bande bei 256.7, deren Ende fast mit der umgekehrten Aluminiumlinie zusammenfällt, existiert wirklich. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn

[1] Hartley, a. a. O.
[2] Pauer, a. a. O.
[3] Mies, a. a. O.

TABELLE I.

Absorptionsspektrum der äthylalkoholischen Benzol-Lösungen bei der Konzentration von 0.56 %.

	Anfang		Ende		Temperatur			Bei Zimmertemperatur beobachtet von:			Allgemeine Bemerkung
	λ	$1/\lambda.10^6$	λ	$1/\lambda.10^6$	15°	—90°	—192°	Hartley		Grebe	
1.	v.	v.	268.0	3731	—	0	0	270.9	268.1	267.8	Nur bei Zimmertemp. sichtbar.
2.	265.2	3771	263.5	3795	s. s. v.	s. s.	—				
3.	v.	v.	259.8	3849	—			261.8	259.9	259.8	
	261.6	3823	259.8	3849		—					
	261.7	3821	259.6	3852			—				
4.	258.3	3871	257.3	3887	s. s. v.	s. v.	—				
5.	v.	v.	253.7	3942	—			255.4	254.1	253.4	
	255.7	3911	253.7	3942		—					
	255.6	3912	253.5	3945			—				
6.	252.0	3968	250.7	3989	0	s. v.	—				
7.	v.	v.	247.9	4034	—			249.7	248.5	247.8	
	249.8	4003	247.8	4036		—					
	249.7	4005	247.7	4037			—				
8.	245.9	4067	244.2	4095	0	s. s. v.	—				Erscheint bei —192° deutlich breiter als bei —92°. Die Mitte ist nach Rot verschoben.
9.	v.	v.	242.5	4124	—			243.7	242.9	242.1	
	243.8	4102	242.4	4125		—					
	244.0	4092	242.3	4127			—				
10.	(241.0)		(239.0)		s. s. v.	s. s. v.	s. v.				
11.	v. (238)		237.2	4216	—			237.9	237.6	237.2	
	238.3	4196	237.2	4216		—					
	238.6	4191	237.2	4216			—				
12.	ca. bei 236				s. s. v.	s. s. v.	s. s. v.				
13.	v.	v.	232.2	4307	—			234.4	233.0		
	233.0	4922	232.2	4307		—					
	233.0	4922	232.2	4307			—				
14.	ca. bei (230)				0	s. s. v.	s. s. v.				
15.	v.	v.	228.4	4377	0	s. s. v.	—				Deutlich nur bei —192°

TABELLE II.

Absorptionsspektrum der äthylalkoholischen Toluol-Lösungen bei der Konzentration 0.167 %.

	Anfang		Ende		Temperatur		Bei Zimmertemp. beobachtet von:	
	λ	$1/\lambda 10^6$	λ	$1/\lambda 10^6$	$+15^0$	-192^0	Hartley	Cremer
I.	v.	v.	268.05	3731	—		268.0	268.06
	269.3	3713	267.4	3737		—		
II.	v.	v.	264.2	3785	—		264.5	264.11
	265.3	3769	264.0	3788		—		
III.	v.	v.	261.0	3830	—		261.3	261.13
	262.65	3808	260.9	3833		—		
IV.	260.55	3839	259.75	3851	—		259.8	259.83
	260.45	3840	259.65	3852		—		
V.	v.	v.	258.0	3876	—		258.2	258.26
	258.7	3865	257.9	3877		—		
VI.	255.9	3908	255.1	3920	—		255.0	254.98
	256.0	3906	255.0	3922		—		
VII.	254.4	3931	253.3	3948	—			253.5
	254.3	3932	253.2	3949		—		
VIII.	v.	v.	251.7	3973	—			251.75
	252.6	3959	251.6	3975		—		
IX.	251.1	3982	250.3	3995		—		
X.	249.5	4008	248.8	4019		—		
XI.	v.	v.	247.5	4040	—			247.6
	248.5	4024	247.5	4040		—		247.6
XII.	246.7	4054	245.9	4067		—		
XIII.	245.3	4077	244.5	4090		—		
XIV.	243.7	4103	243.2	4112		—		
XV.	v.	v.	241.8	4136	—			242.0
	242.8	4119		4136		—		

TABELLE III.

Absorptionsspektrum der äthylalkoholischen p. Xylol-Lösungen bei der Konzentration von 0.28 %.

	Anfang		Ende		Temperatur			Bei Zimmertemp. beobachtet von				Allgemeine Bemerkungen
								Banasiński in Pentan 0.28 %		Mies in Alkohol		
	λ	$1/\lambda .10^6$	λ	$1/\lambda .10^6$	15°	—90°	—192°	λ	$1/\lambda .10^6$	λ	$1/\lambda .10^6$	
I.	v.	v.	273.3	3659	—			273.2	3660	273.3	3659	
	275.8	3626	273.1	3662		—						
	275.6	3629	272.9	3664			—					
II.	v.	v.	267.6	3737	—			267.5	3738	267.8	3734	
	269.9	3705	267.5	3738		—						
	269.7	3708	267.3	3742			—					
III.	v.	v.	264.6	3779	—			264.5	3781	264.8	3776	
	266.7	3750	264.4	3782		—						
	266.5	3752	264.2	3785			—					
IV.	v.	v.	262.2	3814	—			262.1	3815	262.5	3810	Erscheint bei —192° breiter als bei —90° und 15°.
	263.5	3795	262.1	3815		—						
	263.3	3798	262.0	3817			—					
V.	260.9	3833	259.2	3858	—			259.2	3858	259.3	3857	
	260.9	3833	259.1	3860		—						
	261.0	3831	258.9	3863			—					
VI.	v.	v.	256.5	3899	—			256.7	3896			
	257.9	3877	256.6	3897		—						
	258.0	3876	256.7	3896			—					
VII.	v.	v.	254.4	3931	—			254.2	3931	254.4	3931	
	255.6	3912	254.3	3932		—						
	255.5	3911	254.2	3931			—					
VIII.	v.	v.	251.9	3970	—			251.8	3971	251.9	3970	
	253.3	3948	251.8	3971		—						
	253.1	3951	251.7	3973			—					
IX.								249.3	4011	249.6	4006	
X.								248.0	4032			Ziemlich schwache und verschwommene Banden. In Pentanlösungen erscheinen diese Banden scharf begrenzt.
XI.								246.7	4054	247.0	4049	
XII.								244.5	4090	244.8	4085	
XIII.								242.2	4129			
XIV.								240.2	4163			

TABELLE IV.

Absorptionsspektrum der äthylalkoholischen m-Xylol-Lösungen bei der Konzentration von 0.35 %.

	Anfang		Ende		Temperatur			Bei Zimmertemperatur beobachtet von:				Allgemeine Bemerkungen
	λ	$1/\lambda.10^6$	λ	$1/\lambda.10^6$	15°	—90°	—192°	Pauer		Dickson		
I.	v.	v.	271.5	3683	—			273.0	3663	272.0	3676	Bei einer Konzentration von 0.71 % erscheint die Bande deutlicher und breiter (bei —192°: 3658 bis 3690 $1/\lambda$).
	273.0	3663	271.4	3685		—						
	273.0	3663	271.3	3686			—					
II.	v.	v.	267.9	3733	—			268.0	3731	268.5	3721	
	269.2	3715	267.8	3734		—						
	269.1	3716	267.7	3736			—					
III.	v.	v.	264.6	3779	—			264.0	3788			
	265.8	3762	264.5	3782								
	265.8	3762	264.5	3782			—					
IV.	263.7	3792	261.2	3828	—	—	—			261.7	3821	Die Banden IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI und XII sind sowohl bei 15° wie bei —192° scharf und deutlich.
V.	260.4	3840	258.2	3873	—	—	—					
VI.	257.7	3881	256.4	3900	—	—	—					
VII.	255.6	3912	254.7	3926	—	—	—					
VIII.	251.3	3979	250.2	3997	—	—	—					
IX.	249.4	4010	248.3	4027	—	—	—					
X.	247.6	4039	246.4	4058	—	—	—					
XI.	245.6	4072	244.5	4090	—	—	—					
XII.	243.6	4105	242.7	4120	—	—	—					

TABELLE V.

Absorptionsspektrum der äthylalkoholischen o-Xylol-Lösungen bei der Konzentration 0.14 %.

	Anfang		Ende		Temperatur			Bei Zimmertemperatur beobachtet von :				Allgemeine Bemerkungen
								Grebe		Dickson		
	λ	$1/\lambda.10^6$	λ	$1/\lambda.10^6$	15°	—90°	—192°					
I.	274.8	3639	273.6	3655	0	s. s.	—					Bei der Konzentration von 0.81 % erscheint sie schärfer. Nur bei niedriger Temperatur sichtbar.
II.	270.7	3694	269.0	3717	s. s. v.	s. s.		268.7	3722			
III.	266.7	3750	264.4	3782	s. s. v.	s. s.	—					
IV.	263.1	3796	260.6	3837	s. s.	s. s.	—	260.0	3846	260.3	3842	Bei der Konzentration von 0.81 % erscheinen bei der Temperatur von —192° an Stelle dieser Bande zwei Banden *(a)* 3795—3809 und *(b)* 3816—3836 $1/\lambda$.
V.	255.8	3909	253.2	3949	s. s. v.	s. s.	—			253.9	3939	
VI.	249.1	4011	248.5	4024	s. s. v.	s. s. v.	—			248.0	4032	
VII.	243.5	4106	242.5	4123	0	s. s. v.	—					

man zur Temperatur von —192° übergeht ; dann erscheint diese Bande ganz deutlich. Als ganz neue Banden finden wir zwei : bei 242.2 und 240.2 (λ). Man beobachtet bei Temperaturerniedrigung eine kleine Verschiebung der kurzwelligen Grenze gegen Ultraviolett zu. Es scheint, daß diese Verschiebung im weiteren Ultraviolett ganz verschwindend klein ist. Das Spektrum ist sehr regelmäßig gebaut, kann aber nicht mittels einer einzigen Formel dargestellt werden.

Man kann alle Banden in zwei Gruppen teilen : in eine Hauptgruppe und eine Nebengruppe.

Die Banden einer jeden Gruppe entsprechen den Dampfbanden der beiden Serien, welche von Mies [1] gefunden wurden. Die Banden der Nebengruppe fallen zwischen die Banden der Hauptgruppe ; einer jeden Bande der Hauptgruppe, mit Ausnahme der ersten Bande, entspricht je eine Bande der Nebengruppe, aber ihre Verteilung in bezug auf diese letzteren ist nicht so regelmäßig, wie die Verteilung in jeder Gruppe für sich.

Hauptgruppe :			Nebengruppe :		
I	3660		III	3781	
		78			77
II	3738		V	3858	
		77			76
IV	3815		VII	3934	
		81			77
VI	3896		IX	4011	
		75			79
VIII	3971		XII	4090	
		83			73
XI	4054		XIV	4163	
		75			
XIII	4129			Mittel = 77	
	Mittel = 78				

[1] Zeitschr. für wissensch. Phot. **7**, 357 (1909).

Freiburg (Schweiz). St. Paulus-Druckerei.